

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322165

(P2002-322165A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ノート* (参考)
C 0 7 D 301/32		C 0 7 D 301/32	4 C 0 4 8
303/28		303/28	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-129090 (P2001-129090)

(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)

(71) 出願人 00015/603

丸善石油化学株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目25番10号

(72) 発明者 大森 秀樹

千葉県市原市旭五所17-11

(74) 代理人 100091247

弁理士 小林 雅人 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飽和環式エポキシ化合物の精製方法

## (57) 【要約】

【課題】従来の飽和環式エポキシ化合物の製造方法における、核水素化反応した後、反応生成物中に一部エポキシ基の開環により生じた副生物が含まれ、エポキシ当量が増加すると共に目的物の選択率が低下するという問題点を解決し、高純度の飽和環式エポキシ化合物を得ることを可能とした、反応生成物の精製方法を提供する。

【解決手段】本発明の飽和環式エポキシ化合物の精製方法は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物のベンゼン環を、ルテニウム担持触媒を用いて水素加圧下に核水素化して飽和環式エポキシ化合物とした後、生成する副生物の抽出除去を、前記飽和環式エポキシ化合物とn-ヘキサンとの液相/液相二層系を用いて行うことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物のベンゼン環をルテニウム担持触媒を用いて水素加圧下に核水素化した後、生成する副生物の抽出除去を、対応する飽和環式エポキシ化合物とn-ヘキサンとの液相／液相二層系を用いて行うことを特徴とする飽和環式エポキシ化合物の精製方法。

【請求項2】 分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物が、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル又はビスフェノールFのジグリシジルエーテルである請求項1に記載の飽和環式エポキシ化合物の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物を核水素化することにより得られる、対応する飽和環式エポキシ化合物を精製する方法に関し、更に詳しくは、核水素化により生成する副生物の除去を液相／液相二層系を用いて行うことにより、高純度の飽和環式エポキシ化合物の提供を可能とする、当該エポキシ化合物の精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】飽和環式のエポキシ化合物、例えば水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルや水素化ビスフェノールFのジグリシジルエーテル等は、エポキシ樹脂の原料及び中間体として有用であり、これらを用いたエポキシ樹脂は一般に芳香族系の樹脂よりも耐候性に優れるという特徴を有する。

【0003】従来より、このような飽和環式のエポキシ化合物の製造方法としては、対応する芳香族エポキシ化合物を核水素化する方法、即ち、分子内のベンゼン環を選択的にシクロヘキサン環へ水素化する方法が知られている。例えば、特開平8-48676号公報には、ルテニウム触媒を用い、反応系に水を添加して核水素化する方法が、特開平8-53370号公報には、エーテルの存在下に、ルテニウム化合物を特定の酸化還元電位を持つ金属等で還元処理した均質ルテニウム触媒を用いて核水素化反応する方法が、又、特開平10-204002号公報には、活性炭にルテニウム原子とナトリウム原子を担持したルテニウム系触媒を使用して核水素化する方法が、それぞれ開示されている。

【0004】しかしながら、上記のいずれの従来方法による場合も、核水素化することの副反応として一部のエポキシ基が開環した副生物が生成し、これによりエポキシ当量が増加し、目的とする飽和環式エポキシ化合物の選択率が低下するという問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の飽和環式エポキシ化合物の製造方法における、核

水素化反応した後、反応生成物中に一部エポキシ基の開環により生じた副生物が含まれ、エポキシ当量が増加すると共に目的物の選択率が低下するという問題点を解決し、高純度の飽和環式エポキシ化合物を得ることを可能とした、反応生成物の精製方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、芳香族エポキシ化合物をルテニウム担持触媒を用いて核水素化反応した後、所定の溶媒を用いることにより、生成物から副生物の抽出除去が可能となり、エポキシ当量の増加が抑制され、目的とする飽和環式エポキシ化合物の選択率が向上することを見出し、更に研究を続けることにより本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の要旨は、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物のベンゼン環を、ルテニウム担持触媒を用いて水素加圧下に核水素化して飽和環式エポキシ化合物とした後、生成する副生物の抽出除去を、前記飽和環式エポキシ化合物とn-ヘキサンとの液相／液相二層系を用いて行うことを特徴とする飽和環式エポキシ化合物の精製方法に存する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の飽和環式エポキシ化合物の精製方法について、更に詳細に説明する。

【0009】本発明において、飽和環式エポキシ化合物を製造するための出発原料として用いられる、分子内に少なくとも1個のエポキシ基を有する芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル、4-4'-ジヒドロキシビフェニルのジグリシジルエーテル及びこれらの物質のオリゴマー等を挙げることができる。

【0010】本発明における核水素化では、反応溶媒としてエーテル系溶媒を使用する。このエーテル系溶媒の種類は特に限定されないが、環状エーテル系溶媒、具体的には、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等が好ましい。尚、溶媒の使用量は特に限定されないが、通常は原料の芳香族エポキシ化合物に対して10～1000重量%の範囲である。

【0011】上記の核水素化においては、水素化触媒として公知のルテニウム担持触媒を使用することができ、このルテニウム担持触媒としては、活性金属種としてルテニウムを不活性担体に担持したものであれば、特にその種類は限定されない。尚、ルテニウムの担持量は、通常は触媒重量の0.1～20%である。

【0012】又、上記の水素化反応の反応条件も、一般的な条件に従えば良い。即ち、反応温度及び反応圧力は、水素化反応が完結できる条件下であれば特に限定せず、具体的な反応条件としては、反応温度は10℃～1

50℃の範囲であり、反応圧力は5～150MPaの範囲である。

【0013】尚、上記の本発明における核水素化方法とは、従来から採用されていた、芳香族エポキシ化合物のベンゼン環をルテニウム担持触媒を用いて水素加圧下で水素化反応し、飽和環式エポキシ化合物を製造する方法であって、その際に一部のエポキシ基が開環した副生物が生成するものであることを意味している。

【0014】而して、本発明の飽和環式エポキシ化合物の精製方法は、上記説明した芳香族エポキシ化合物の核水素化後に、生成する副生物の抽出除去を、目的物である飽和環式エポキシ化合物とn-ヘキサンとの液相/液相二層系を用いて行うことを特徴とするものである。

【0015】即ち、上記の核水素化反応により得られる生成物をろ過すると共に揮発分を留去することにより得られた副生物を含む飽和環式エポキシ化合物に、n-ヘキサンを加えて、例えば、温度として26～50℃の範囲、好ましくは30～40℃の範囲、時間として0.5～5時間、好ましくは1～2時間の範囲で溶解し、26℃以下にて静置すると、液相/液相の二層に分離するのである。

【0016】このように、核水素化後に生成物をろ過すると共に揮発分を留去することにより得られた副生物を含む飽和環式エポキシ化合物に、n-ヘキサンを加えると二層に分離し、副生物の減少した飽和環式エポキシ化合物は上層へ移行し且つ副生物は下層に留まるので、まず上層分を採取し、n-ヘキサン不溶分である下層分については、上層分と同様に揮発分の留去及びn-ヘキサンをを用いた二層化を行った後に上層分を採取するという操作を複数回行い、最終的に各操作で得られた上層分を合わせることににより、飽和環式エポキシ化合物中の副生物は大部分下層に留まることとなり、飽和環式エポキシ化合物の精製が可能となる。

【0017】ここで、加えるn-ヘキサンの量としては、生成物をろ過すると共に揮発分を留去することにより得られた副生物を含む飽和環式エポキシ化合物の量に対して等重量程度であることが好ましく、下層分に対しても同程度の量のn-ヘキサンを使用することが好ましい。

【0018】上記のような本発明精製方法を実施すれば、生成物中の副生物が容易に除去されることにより、エポキシ基の開環により生じた副生物に起因するエポキシ当量の増加が抑制され、高純度の飽和環式エポキシ化合物の製造が可能となるのである。

【0019】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制約されるものではない。

#### 【0020】実施例1

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブに、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル150g（エポ

キシ当量187）、ルテニウム/カーボン触媒10g（エヌイーケムキャット社製；ルテニウム担持量5wt%、乾燥品）、テトラヒドロフラン450gを張り込み、系内を窒素、次いで水素で置換した後、内容物を攪拌しながら、水素圧60MPa、反応温度50℃で6時間反応させた。反応終了後、内容物をろ紙（No. 5C）を用いて吸引ろ過し、ろ液を更にロータリーエバポレーターにより減圧乾燥し、不揮発分として無色透明の反応生成物を得た。

【0021】得られた反応生成物150gにn-ヘキサン150gを加え、攪拌しながら30℃で1時間溶解後、26℃にて静置して得られた液相/液相の二層のうち、n-ヘキサン不溶分である下層を分離し、ロータリーエバポレーターで減圧乾燥し、不揮発分を得た。得られた不揮発分についてn-ヘキサンをを用いて同様の操作を6回繰り返した。各回のn-ヘキサン抽出成分である上層を集めて無色透明の生成物（2，2-ビス（4'-グリシジルオキシシクロフェニル）プロパン）を得た。生成物の収率は72.3wt%であった。この生成物について、276nmの吸光度をUV分光光度計で測定して核水素化率を求め、又、過塩素酸滴定法（JIS-K7236）により、そのエポキシ当量を求めたところ、当該反応生成物の核水素化率は97.8%、エポキシ当量は193であった。

#### 【0022】比較例1

実施例1のn-ヘキサンによる抽出操作を行わずに得られた反応生成物を実施例1と同様の方法で分析したところ、核水素化率は97.3%、エポキシ当量は204であった。

#### 【0023】実施例2

ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに代えて、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル150g（エポキシ当量170）を原料として使用した以外は実施例1と同様に反応及び抽出操作を行った。反応生成物（2，2-ビス（4'-グリシジルオキシシクロフェニル）プロパン）を実施例1と同様の方法で分析したところ、核水素化率は98.0%、エポキシ当量は172であった。

#### 【0024】比較例2

実施例2のn-ヘキサンによる抽出操作を行わずに得られた反応生成物を実施例1と同様の方法で分析したところ、核水素化率は97.7%、エポキシ当量は179であった。

【0025】実施例1及び2と比較例1及び2から、芳香族エポキシ化合物を核水素化した後に、反応生成物から副生物をn-ヘキサンによる抽出操作を行うことにより、従来の課題であったエポキシ基の開環により生じた副生物に起因するエポキシ当量の増加を、核水素化率を犠牲にすることなく抑制でき、即ち、高純度の飽和環式エポキシ化合物を得られることがわかった。

【0026】

【発明の効果】本発明方法によれば、従来の飽和環式エポキシ化合物の製造方法における、核水素化反応した後、反応生成物中に一部エポキシ基の開環により生じた

副生物が含まれ、エポキシ当量が増加すると共に目的物の選択率が低下するという問題点を解決し、高純度の飽和環式エポキシ化合物を得ることが可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成13年7月10日(2001.7.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】又、上記の水素化反応の反応条件も、一般的な条件に従えば良い。即ち、反応温度及び反応圧力は、水素化反応が完結できる条件下であれば特に限定されず、具体的な反応条件としては、反応温度は10℃～150℃の範囲であり、反応圧力は0.5～15MPaの範囲である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】実施例1

内容積1リットルのステンレス製オートクレーブに、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル150g(エポキシ当量187)、ルテニウム/カーボン触媒10g(エヌイーケムキャット社製;ルテニウム担持量5wt%、乾燥品)、テトラヒドロフラン450gを張り込み、系内を窒素、次いで水素で置換した後、内容物を攪拌しながら、水素圧6MPa、反応温度50℃で6時間反応させた。反応終了後、内容物を濾紙(No.5C)を用いて吸引濾過し、濾液を更にロータリーエバポレーターにより減圧乾燥し、不揮発分として無色透明の反応生成物を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 尾崎 和男

千葉県市原市青葉台4-7-4

(72)発明者 早▲崎▼ 渉

千葉県市原市惣社4-11-14

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB09 CC02 KK05 UU03

XX03

4H039 CA40 CB10